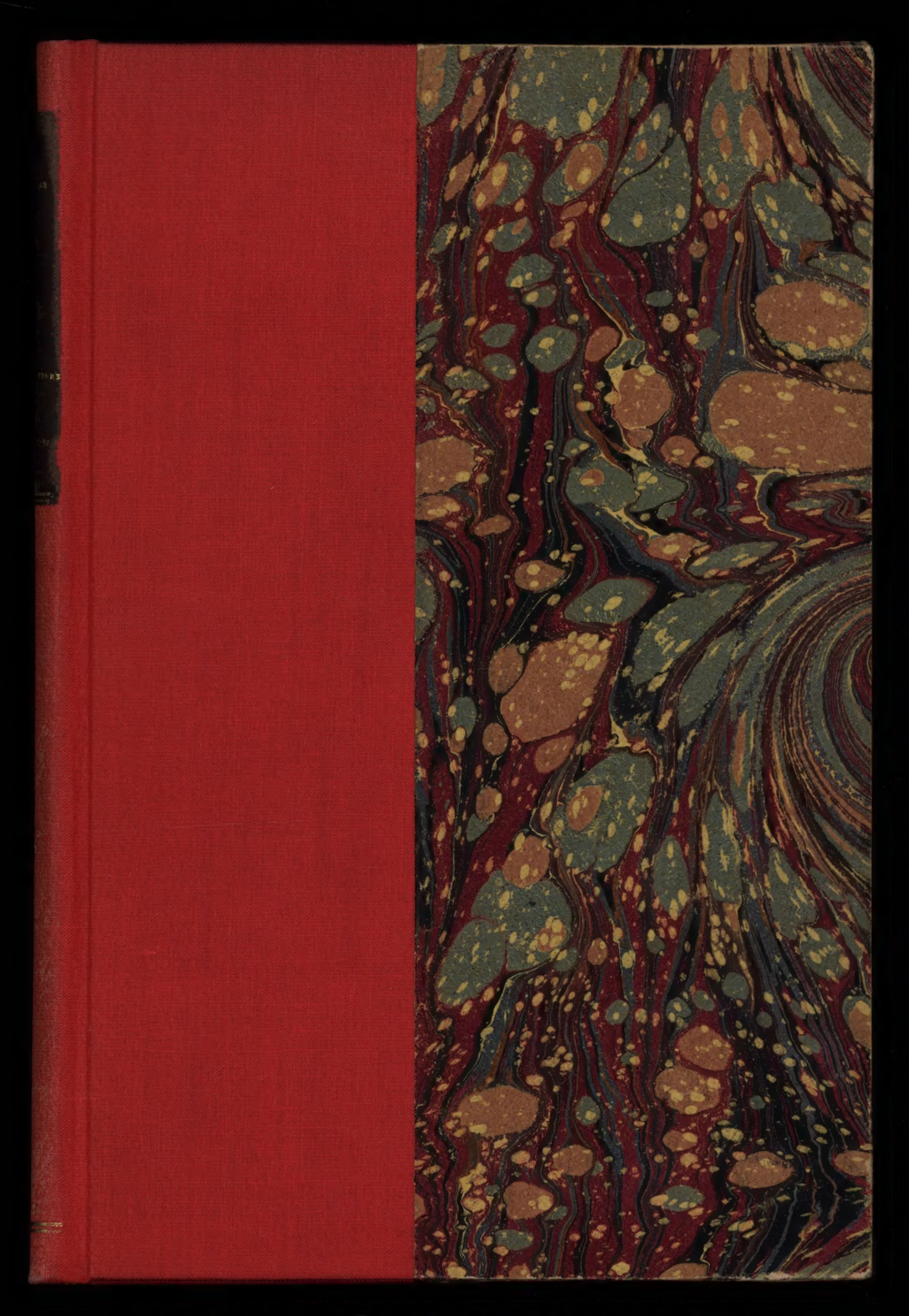
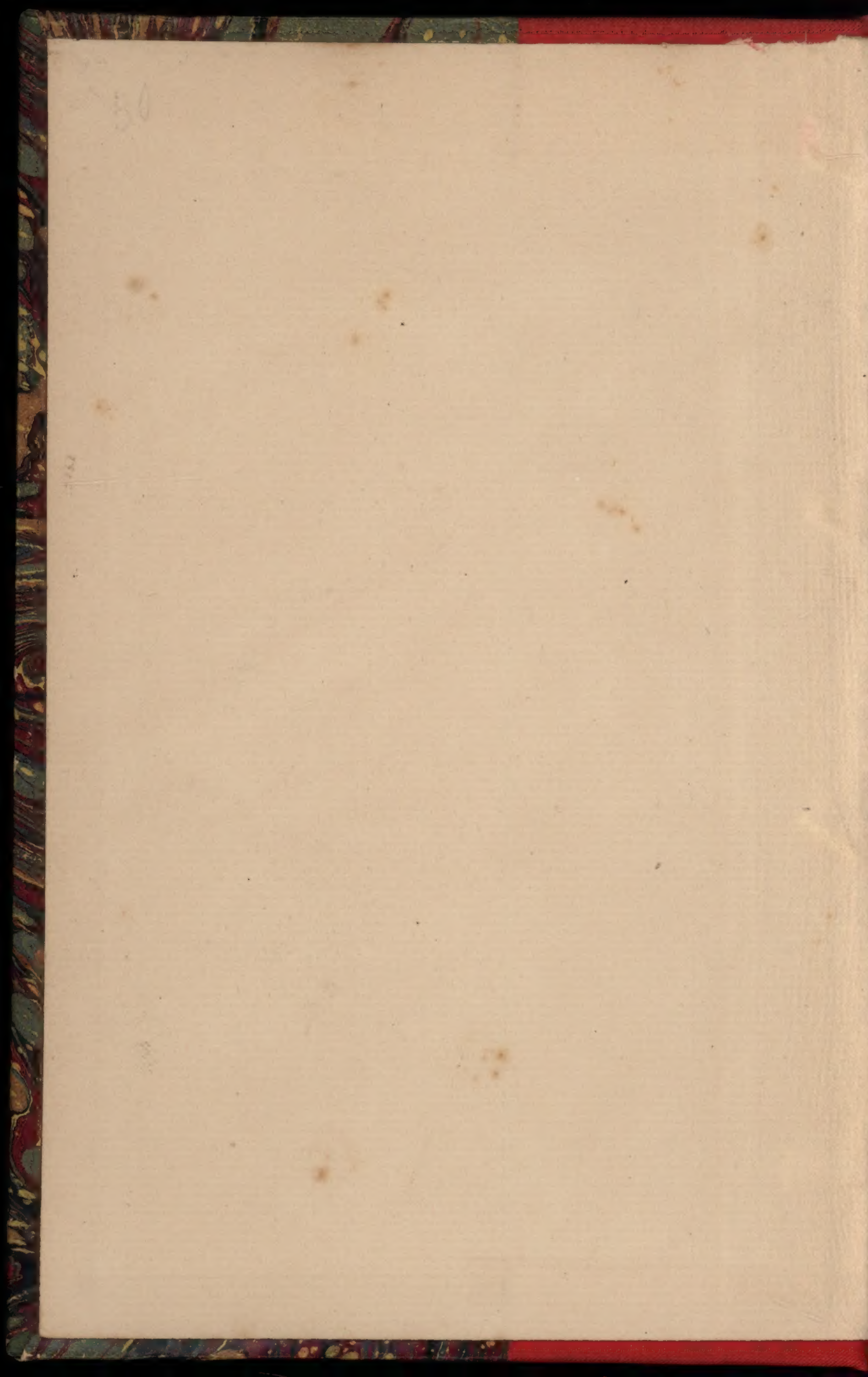




LES

DÉVELOPPATEURS ORGANIQUES

EN

PHOTOGRAPHIE.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
18958 55, quai des Grands-Augustins, 55.

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE.

LES

DÉVELOPPATEURS ORGANIQUES

EN PHOTOGRAPHIE

ET LE

PARAMIDOPHÉNOL;

PAR

Auguste et Louis LUMIÈRE.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES,

ÉDITEURS DE LA BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE,

55, Quai des Grands-Augustins, 55.

1893

AVANT-PROPOS.

L'une des opérations les plus importantes dans l'obtention des phototypes négatifs est, sans contredit, celle du développement de l'image latente.

L'expérience a montré depuis longtemps que les réactifs utilisés dans ce but ne jouissent pas tous de propriétés identiques au point de vue photographique : les différences qu'ils présentent se rapportant soit aux manipulations, soit aux résultats auxquels ils conduisent, sont souvent considérables.

De nombreux expérimentateurs se sont appliqués à rechercher des substances dont les propriétés soient énergiques et l'emploi facile.

Cette recherche consistait à examiner au hasard quelques-uns des milliers de corps dont dispose la Chimie moderne; elle n'était guidée que par une seule considération générale, bien insuffisante pour simplifier cette laborieuse étude. On avait seule-

ment remarqué, en effet, que les développateurs sont des substances réductrices; en dehors de cette observation, le hasard intervenait seul dans leur découverte.

On conçoit alors que le nombre de ces substances, trouvées sans méthode, n'ait pu être pendant longtemps que très restreint.

Or ne pouvait-on se souvenir qu'il existe, d'une manière générale, des relations entre les propriétés des corps et leur constitution chimique? N'avait-on pas d'ailleurs constaté que les progrès remarquables réalisés en quelques années dans une autre branche de la Chimie, celle des matières colorantes, devaient être attribués précisément à la découverte de principes théoriques faisant ressortir les relations qui existent entre la constitution de ces matières colorantes et leurs propriétés?

On a su trouver ainsi que la couleur des corps organiques est liée d'une façon intime à la nature et à la position de certains groupements composant la molécule. La connaissance de tels rapports est, dans la Chimie des matières colorantes, la base d'une méthode rationnelle qui, en peu d'années, a conduit à des perfectionnements considérables,

et qui est la cause principale de l'évolution remarquablement rapide de cette science.

Il était permis, devant cet exemple, de supposer que la recherche des développateurs entrerait dans une voie nouvelle et féconde si l'on pouvait découvrir les particularités de constitution qui caractérisent les révélateurs de l'image latente photographique.

Nous plaçant à ce point de vue, nous avons étudié un nombre considérable de substances organiques. Les premiers résultats de cette étude (1), publiée antérieurement, sont venus confirmer entièrement notre hypothèse.

Nos travaux plus récents et ceux qui sont dus au Dr Andresen (2) sont venus compléter et modifier, dans quelques détails, les principes que nous avons primitivement établis; ils nous permettent maintenant de prévoir les développateurs, sinon avec une certitude absolue, du moins avec de très grandes probabilités.

Nous ne doutons pas que l'exposition des rap-

---

(1) *Revue générale des Sciences pures et appliquées*, 15 juillet 1891.

(2) *Photographische Mittheilungen*, juillet 1891 et février 1892.

ports qui lient la constitution des corps organiques à leur pouvoir développateur présente un intérêt suffisant pour motiver cet Ouvrage, dont le but principal est, non seulement de restreindre dans de grandes proportions les limites entre lesquelles il convient de rechercher les révélateurs de l'image latente photographique, mais aussi d'indiquer les résultats pratiques auxquels ont déjà conduit ces considérations.

Il ne conviendrait pas de prendre pour absolues et définitives les conclusions théoriques que nous avons cru pouvoir déduire des expériences très nombreuses que nous avons faites ou qui ont été empruntées à M. le Dr Andresen. Nous tenons à faire sur ce point quelques réserves. Bien que nous ayons cherché à nous mettre autant que possible à l'abri des erreurs, nous ne devons pas oublier que la méthode empirique n'est pas étrangère à l'établissement de ces déductions; d'autre part, si le nombre des substances étudiées pour aboutir à cet essai de généralisation est considérable, celui des corps qu'il y aurait lieu de soumettre à l'expérimentation est autrement plus grand encore.

Nous avons cru pouvoir formuler, malgré ces réserves, des remarques théoriques qui résultent

des expériences faites actuellement, non pas en les considérant comme la solution définitive du problème de la constitution des développateurs, mais seulement comme le point de départ de recherches nouvelles, comme l'indication d'une voie mieux orientée dans laquelle le hasard n'aura plus la place prépondérante qu'il occupait antérieurement.

Nous avons divisé cet Ouvrage en deux Parties. La première Partie est consacrée à l'historique des révélateurs, à nos recherches expérimentales et à l'énoncé des remarques qui en découlent.

Cet ensemble constitue le côté théorique de la question.

La seconde Partie comprend les applications pratiques à des cas particuliers et, plus spécialement au paramidophénol, substance destinée à jouer un rôle important dans le développement de l'image latente photographique.

A. et L. LUMIÈRE.

LES DÉVELOPPATEURS ORGANIQUES EN PHOTOGRAPHIE ET LE PARAMIDOPHÉNOL.

PRINCIPES GÉNÉRAUX.

I.

IMAGE LATENTE. DÉVELOPPATEURS.

Rappelons que lorsqu'on expose à la lumière, dans la chambre noire, les sels haloïdes d'argent, chlorure, bromure, iodure, préparés à l'état d'émulsion dans une masse mucilagineuse coulée sur un support tel que le verre ou le papier, ces substances subissent une modification sur la nature de laquelle les doutes planent encore. Cette modification, que l'œil ne peut apercevoir et qui échappe à l'analyse, existe cependant à l'état la-

tent et peut être rendue visible en traitant les hamosels en question par des réactifs appropriés qui ont été appelés *développateurs* ou *révélateurs*.

Sous l'action de ces réactifs désoxydants, le sel d'argent est décomposé dans toutes les parties que la lumière a frappées ; les régions claires de l'image donnée par l'objectif sont tracées sur la plaque ou sur le papier sensible et se présentent sous l'aspect d'un dépôt noir constitué par de l'argent réduit.

Deux théories principales ont été formulées pour expliquer l'action latente de la lumière sur les sels d'argent. Dans la première, *Théorie chimique*, on admet que la modification que subissent ces substances est une véritable décomposition chimique, analogue à celle que détermine l'influence prolongée de rayons lumineux suffisamment intenses sur ces mêmes corps, mais s'exerçant seulement sur une très petite quantité de matière. Les partisans de cette théorie chimique ne s'accordent point sur la nature du dédoublement opéré par la lumière : les uns admettent la formation d'argent métallique, tandis que d'autres supposent que la décomposition est partielle et qu'elle donne lieu à la production d'un sous-sel (sous-bromure Ag^2Br ou encore Ag^4Br^3, dans le cas du bromure d'argent).

Il n'y aurait donc, dans cette hypothèse, entre l'image visible résultant de l'action prolongée de la

lumière et l'image latente, qu'une différence portant seulement sur la quantité de sel d'argent décomposé.

Dans la deuxième, *Théorie dynamique,* on admet que la lumière ne modifie pas la composition chimique du sel d'argent ; les ondes lumineuses détermineraient simplement un changement dans l'arrangement des molécules et amèneraient ainsi la substance sensible à un état moléculaire particulier : sous cette forme nouvelle, elle pourrait être alors décomposée facilement par les développateurs.

On a donné, en faveur de chacune de ces deux hypothèses, des arguments nombreux, on a multiplié les expériences à l'appui de l'une ou de l'autre, sans arriver à des conclusions suffisamment nettes et précises pour que l'on puisse actuellement donner une affirmation sur ce point.

Sans rien vouloir préjuger de la nature intime de la modification latente que produit la lumière sur les halosels d'argent, nous examinerons seulement la propriété que présentent ces substances, ainsi modifiées, d'être réduites sous l'action de certains réactifs.

Pour fixer les idées, supposons qu'il s'agisse du bromure d'argent. L'image photographique est constituée par de l'argent métallique, le développement de l'image latente consistant à décomposer le bromure d'argent en effectuant la séparation du

brome et de l'argent. Cette séparation pourra être opérée en absorbant le brome, à l'aide d'un corps qui s'unisse facilement à cette substance; l'hydrogène possède précisément cette propriété à un très haut degré. Or la décomposition de l'eau peut fournir de l'hydrogène et, pour réaliser cette décomposition, on doit recourir à des substances oxydables qui s'emparent de l'oxygène de l'eau et mettent l'hydrogène en liberté.

Les développateurs de l'image latente doivent être, par conséquent, des corps réducteurs qui, par l'intermédiaire de l'eau, décomposeront le bromure d'argent.

Tout révélateur doit remplir les principales conditions suivantes :

1° Il ne doit pas effectivement décomposer l'eau. Si, en effet, l'hydrogène se dégageait de la solution réductrice, il ne pourrait agir sur le sel d'argent; mais, d'autre part, il est nécessaire que ce révélateur soit suffisamment avide d'oxygène pour que cette propriété, jointe à celle que possède l'hydrogène de se combiner au brome, puisse amener la décomposition du bromure d'argent.

2° Les produits d'oxydation du développateur ne doivent pas détruire l'image latente : ils ne doivent exercer sur elle tout au plus qu'une faible action et ne doivent pas tendre à provoquer une réaction inverse qui pourrait devenir prédominante et arrêter le développement.

Prenons un exemple. Une plaque photographique exposée à la lumière est traitée par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux; le développement s'effectue avec production de chlorure cuivrique. Or ce chlorure cuivrique détruit l'image latente et tend à donner avec l'argent réduit du chlorure cuivreux et du chlorure d'argent

$$2\,CuCl^2 + 2\,Ag = Cu^2Cl^2 + 2\,AgCl,$$

réaction inverse de celle qui constitue le développement. Ces deux réactions inverses peuvent avoir lieu simultanément : le sens de l'action résultante n'est déterminé que par la prédominance de l'une d'elles.

Ces considérations expliquent le manque d'intensité des clichés développés au chlorure cuivreux ammoniacal. Au début, avant la production du sel cuivrique, la réduction du bromure d'argent est énergique, mais bientôt cette décomposition devient plus difficile et finit par cesser complètement, lorsque le chlorure cuivrique formé est en quantité suffisante pour produire une action compensatrice.

Toutes les substances énergiquement réductrices ne peuvent pas être utilisées comme développateurs. Ainsi l'acide sulfureux et les sulfites, l'acide phosphoreux et les phosphites, etc., qui sont très oxydables, ne réduisent pas le bromure d'argent.

3° Au point de vue pratique, pour être utilisable, il faut qu'un révélateur présente une solubilité dans l'eau aussi grande que possible, que la solution soit peu colorante, que les produits d'oxydation qui prennent naissance pendant le développement n'aient pas d'action sur l'image latente, et ne communiquent pas une teinte persistante au substratum du sel haloïde d'argent.

II.

CLASSIFICATION DES DÉVELOPPATEURS.

Les développateurs de l'image latente peuvent être divisés en deux grandes classes :

1° Les développateurs minéraux ou inorganiques pouvant fonctionner en solution neutre ou acide ;

2° Les développateurs organiques, qui appartiennent tous à la série aromatique et qui, *en général,* ne fonctionnent qu'en solution alcaline.

La première classe comprend l'oxalate ferreux, les sels cuivreux, l'acide hydrosulfureux et les hydrosulfites, les sels chromeux, etc. L'étude de ces substances ne saurait trouver place ici et nous renvoyons le lecteur aux ouvrages qui traitent plus spécialement cette question (¹). Le nombre

(¹) De la Baume-Pluvinel, *Le développement de l'image*

de ces substances développatrices inorganiques découvertes jusqu'à ce jour est très limité.

D'autre part, elles possèdent, l'oxalate ferreux excepté, des inconvénients qui en ont fait rejeter l'application pratique.

---

latente. Paris, Gauthier-Villars et fils; 1889. — Fabre, *Traité encyclopédique de Photogr.*, t. II. Paris, Gauthier-Villars et fils; 1890.

PREMIÈRE PARTIE.

DÉVELOPPATEURS DE LA SÉRIE AROMATIQUE.

CHAPITRE I.

QUELQUES NOTIONS SUR LA THÉORIE ATOMIQUE.

Avant d'aborder l'examen de la constitution des développateurs, nous devons rappeler quelques principes élémentaires de la notation et de la théorie atomique.

Tout en regrettant de voir cette théorie si peu employée en Photographie, nous devrons seulement effleurer cette question afin de permettre la compréhension des Chapitres suivants. Le programme de cet Ouvrage ne peut comporter qu'un exposé des notions strictement indispensables, se rattachant à notre sujet de la manière la plus directe, et doit négliger tout ce qui ne s'y rapporte pas immédiatement.

Il ne faudrait pas, par conséquent, considérer,

même comme un aperçu de la théorie atomique, les lignes qui suivent, et l'on en trouvera d'ailleurs une exposition complète dans les Ouvrages spéciaux qui traitent de cette matière [1].

Les premiers chimistes constatèrent que les principes retirés des êtres organisés ne renferment qu'un très petit nombre d'éléments : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, qui, par leur union, peuvent donner naissance à un nombre considérable de combinaisons. Ces expérimentateurs firent cette observation que les substances retirées du règne organique ne peuvent être, comme les composés minéraux, obtenues directement à partir de leurs éléments ; ils crurent que la vie était nécessaire à leur formation, et ces corps furent considérés comme absolument distincts des composés minéraux ; de là la division en *Chimie minérale* et *Chimie organique*.

Tous les composés de la Chimie organique contiennent du carbone, et certains auteurs, attribuant à ce carbone les propriétés particulières des substances organiques, ont quelquefois appelé *Chimie du carbone* l'étude de ces composés.

Dans cette innombrable quantité de corps orga-

---

(1) NAQUET ET HANRIOT, *Principes de Chimie*. Paris, 1883. — GRIMAUX, *Théories et notations chimiques*. Paris, 1883. — SCHUTZENBERGER, *Chimie générale*, t. III. Paris, 1883. — WURTZ, *La théorie atomique*. Paris, 1880.

niques, toujours constitués des mêmes éléments, on a cherché, pour éviter la confusion, à représenter ces corps par des formules rappelant leur constitution et leurs propriétés principales. Ces représentations schématiques doivent en même temps servir de base à la classification rationnelle des substances qui nous occupent et permettre de prévoir telle ou telle réaction que l'expérience devra confirmer. La théorie atomique a été établie en s'inspirant de ces considérations et remplit les conditions énoncées; mais il ne faut pas oublier que nous ne connaissons pas la constitution intime des corps organiques et que cette théorie n'est qu'une hypothèse, hypothèse qui s'accorde, il est vrai, avec les propriétés et les réactions de ces substances.

Nous rappellerons très sommairement, dans les lignes qui suivent, les principes généraux de la notation atomique. Ces notions, que nous nous efforcerons d'exprimer d'une façon simple et concise, sont indispensables pour l'intelligence des Chapitres suivants.

On appelle *corps simple* tout corps qui ne peut être décomposé en plusieurs éléments distincts, ni par les agents physiques, ni par les agents chimiques.

Prenons un corps simple, le soufre, par exemple, et pulvérisons-le de façon à obtenir des particules très petites. Ces particules, qui ne peuvent plus

être séparées à l'œil, pourront être néanmoins parfaitement isolées les unes des autres sous un microscope. Par la pensée, imaginons que l'on pulvérise à nouveau l'une de ces particules visibles au microscope; on appellera *molécule* la particule infiniment petite qui ne pourra plus se diviser. La grandeur d'une molécule ainsi constituée est très petite et nous ne pouvons pas par pulvérisation arriver au degré de ténuité nécessaire pour séparer les molécules des corps les unes des autres. Néanmoins, pour arriver à expliquer et à représenter graphiquement la constitution et les propriétés chimiques des corps, on a émis l'hypothèse que cette molécule indivisible pourrait être composée de particules plus petites encore appelées *atomes;* ces atomes, retenus ensemble par une *force secrète,* se grouperaient pour former une molécule. Ainsi la molécule de soufre serait formée de 2 atomes.

L'expérience a montré que les proportions de deux corps simples qui se combinent pour former une même substance sont invariables. Ce principe, qui a reçu le nom de *loi des proportions définies,* est la base fondamentale de la Chimie.

Dalton eut le premier l'idée d'expliquer les combinaisons par des juxtapositions d'atomes. On peut déduire de là que, si des poids différents d'un corps A se combinent avec des poids variables d'un autre corps B, ces derniers ont entre eux un

rapport rationnel et commensurable. Cette loi a reçu le nom de *loi des proportions multiples*.

Après avoir reçu la sanction de l'expérience, cette loi est devenue l'un des plus solides fondements de la théorie atomique qui admet encore l'hypothèse émise par Avogadro en 1811 et reprise par Ampère en 1813, hypothèse qui consiste à supposer qu'à volume égal tous les gaz contiennent le même nombre de molécules.

Valence des atomes. — L'atome d'hydrogène étant pris pour unité, on a remarqué que certains éléments se combinent atome à atome avec l'hydrogène; on les a appelés *éléments monoatomiques* ou *monovalents*. Ces corps simples sont le chlore, le brome, l'iode, le potassium, le sodium, etc. C'est ainsi que 1 atome de chlore se combine à 1 atome d'hydrogène pour donner de l'acide chlorhydrique

$$H + Cl = H - Cl.$$

On représente par des traits (—) l'atomicité d'un corps satisfaite par un autre atome.

Pour leur combinaison avec l'hydrogène ou un autre élément monoatomique, certains éléments exigent 2 atomes; on les appelle éléments *diatomiques* ou *divalents*. Ce sont, par exemple, l'oxygène, le soufre, le sélénium, etc.; 2 atomes

d'hydrogène se combinent à 1 atome d'oxygène pour donner de l'eau :

$$\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + O = \begin{matrix} H \diagdown \\ \\ H \diagup \end{matrix} O \qquad \text{ou} \qquad H^2 = O.$$

D'autres éléments exigent 3 atomes d'hydrogène; on les nomme *triatomiques* ou *trivalents;* ce sont l'azote, le phosphore, l'arsenic, etc.

Ainsi, 1 atome d'azote se combine à 3 atomes d'hydrogène.

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} + Az = Az \begin{matrix} \diagup H \\ - H \\ \diagdown H \end{matrix} \qquad \text{ou} \qquad Az \equiv H^3.$$

D'autres exigent 4 atomes d'hydrogène; on les qualifie de *tétratomiques* ou *tétravalents;* tels sont le carbone, le silicium, le bore.

Avec le carbone on aura la combinaison

$$\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ H - & C & - H \\ & | & \\ & H & \end{matrix} \qquad \text{ou} \qquad C \equiv H^4.$$

De plus, si nous mettons en présence de 1 atome de carbone un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène, on ne pourra jamais fixer sur le carbone plus de 4 atomes d'hydrogène; c'est ce que l'on appelle une combinaison *saturée*.

Cette combinaison

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H & - & C & - & H \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array}$$

ne peut plus absorber l'hydrogène, mais nous pourrons faire des échanges, c'est-à-dire substituer un ou plusieurs atomes de chlore, par exemple, à un nombre égal d'atomes d'hydrogène et obtenir toujours une combinaison saturée.

On aura ainsi les combinaisons suivantes :

$$\begin{array}{ccccc} & & Cl & & \\ & & | & & \\ H & - & C & - & H, \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & & Cl & & \\ & & | & & \\ H & - & C & - & Cl, \\ & & | & & \\ & & H & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & & Cl & & \\ & & | & & \\ H & - & C & - & Cl, \\ & & | & & \\ & & Cl & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & & Cl & & \\ & & | & & \\ Cl & - & C & - & Cl. \\ & & | & & \\ & & Cl & & \end{array}$$

Nous pourrons également changer 2 atomes d'hydrogène contre 1 d'oxygène qui est divalent, ou bien encore 3 atomes d'hydrogène contre 1 atome d'azote trivalent et obtenir les corps suivants :

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H & — & C & = & O, \end{array} \qquad H — C \equiv Az.$$

Le carbone possède encore la propriété bien remarquable de se combiner à lui-même.

2 atomes de carbone peuvent se combiner partiellement en échangeant une atomicité

$$\begin{array}{ccccccc} & & | & & | & & \\ - & & C & - & C & & - \\ & & | & & | & & \end{array}$$

ils n'exigeront plus alors que 6 atomes d'hydrogène pour être saturés :

```
    H   H
    |   |
H - C - C - H
    |   |
    H   H
```

L'examen de cette formule montre que le carbone a conservé sa tétravalence. On arriverait par analogie à former le corps suivant

```
    H   H   H   H   H
    |   |   |   |   |
H - C - C - C - C - C - H
    |   |   |   |   |
    H   H   H   H   H
```

qui peut s'écrire

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3.$$

Dans ce cas, 6 atomes de carbone n'exigent plus que 14 atomes d'hydrogène pour se saturer. Ces composés sont appelés *carbures d'hydrogène saturés*.

On peut donc considérer comme saturés, c'est-à-dire comme renfermant la plus forte proportion possible d'hydrogène, les hydrocarbures CH^4, C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10}, C^5H^{12}, C^6H^{14}, C^7H^{16}, C^8H^{18}, C^9H^{20}, $C^{10}H^{22}$, ..., formules qui diffèrent entre elles par la quantité constante CH^2.

Ces corps, qui ont la même fonction chimique, ont reçu le nom de corps *homologues*.

On connaît cependant des carbures d'hydrogène qui renferment moins d'hydrogène que ces carbures saturés et qui se comportent néanmoins comme ces derniers, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent plus absorber d'hydrogène (1) par addition.

Ces carbures, nommés *carbures aromatiques*, ont tous pour base la benzine C^6H^6.

Cette benzine C^6H^6 exige, comme on le voit, 6 atomes d'hydrogène pour saturer 6 atomes de carbone; pour expliquer cette singularité, on a supposé que les 6 atomes de carbone formaient une chaîne fermée hexagonale, les atomes étant reliés entre eux et reliés également aux atomes d'hydrogène de la façon suivante (hypothèse de Kekulé) :

H
|
C
H - C   C - H
H - C   C - H
C
|
H

(1) Ou d'élément monovalent.

On a relié alternativement par une et par deux liaisons les atomes de carbone, de façon à conserver leur tétravalence.

Il existe également des hydrocarbures dérivés par substitution de la benzine. Ainsi, si l'on remplace 1 atome d'hydrogène de la benzine par le groupement monovalent CH^3, on a la benzine méthylée ou toluène, représenté par l'une des formules suivantes

$C^6H^5 - CH^3$ ou

```
          CH³
          |
          C
        /   \\
   H - C     C - H
       ||    |
   H - C     C - H
        \   //
          C
          |
          H
```

On aurait de la même façon les carbures d'hydrogène

```
          CH³
          |
          C
        /   \\
   H - C     C - CH³
       ||    |
   H - C     C - H
        \   //
          C
          |
          H
```

Diméthylbenzine.

et

C^2H^5
|
C
H – C   C – H
H – C   C – H
C
|
H

Éthylbenzine.

C^2H^5
|
C
H – C   C – CH^3
H – C   C – H
C
|
H

Méthyléthylbenzine.

Ces carbures sont des homologues de la benzine, et les groupements CH^3, C^2H^5 forment ce que l'on a appelé des *chaînes latérales*.

Radicaux. — Certains groupements d'atomes peuvent se transporter facilement dans les combinaisons. Ainsi le radical — O — H est monoatomique; il lui manque en effet 1 atome d'hydrogène pour être saturé; il peut alors remplacer 1 atome d'hydrogène dans les combinaisons; on le nomme *oxhydryle*.

Le radical $-C\equiv H^3$ appelé *méthyle, monoatomique,* peut prendre également la place de 1 atome d'hydrogène; de même, le groupement $-Az=H^2$ *amidogène* est aussi monovalent.

Certains groupements ont reçu des noms particuliers, ainsi :

Le groupement — C^2H^5 monoatomique est appelé.................................. *éthyle*
Le groupement = C^2H^4 diatomique est appelé.................................. *éthylène*
Le groupement $—C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ monoatomique est appelé .... *carboxyle*
Le groupement — C^6H^5 monoatomique est appelé .... *phényle*
....

FONCTIONS DES CORPS ORGANIQUES.

Chaque groupement, chaque radical, transporté dans un carbure d'hydrogène lui communique des propriétés caractéristiques.

On a divisé les corps organiques en groupes déterminés par leur fonction chimique.

Les principaux sont :

Les carbures d'hydrogène.
Les alcools et phénols.
Les aldéhydes.
Les acides.
Les amines.
Les amides.
Les composés organométalliques.

Carbures. — Comme nous l'avons vu plus haut, les carbures sont des combinaisons de carbone et d'hydrogène. La Chimie organique, qui a pour but l'étude de ces carbures et de leurs dérivés, a été divisée en deux parties : la *série grasse* et la *série*

aromatique. La première est ainsi appelée parce qu'elle comprend des corps d'apparence huileuse et les corps gras proprement dits. Une dénomination plus exacte consisterait à nommer les substances de cette classe : *dérivés du méthane* CH^4.

La série aromatique a reçu ce nom parce que les premiers corps de cette série qui ont été étudiés possédaient une odeur aromatique ; il serait préférable d'appeler les corps de cette série : *dérivés de la benzine ou du benzène*.

Alcools et phénols. — Les alcools peuvent être considérés comme formés par le remplacement d'un atome d'hydrogène d'un carbure par l'oxhydryle OH ; par exemple, avec le corps suivant appelé *éthane*

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array}$$

qui peut s'écrire

$$CH^3 - CH^3;$$

en remplaçant un atome d'hydrogène par le radical monovalent OH, on aura un alcool

$$CH^3 - CH^2 - OH,$$

alcool éthylique.

Si cette substitution porte sur l'un des 6 atomes d'hydrogène liés au carbone formant l'hexagone qui représente un carbure aromatique, on aura un phénol.

Ainsi la benzine C^6H^6 donnera le phénol ordinaire C^6H^5-OH,

```
        H                       OH
        |                       |
        C                       C
H - C       C - H       H - C       C - H
H - C       C - H       H - C       C - H
        C                       C
        |                       |
        H                       H
     Benzine.                Phénol.
```

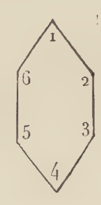
Il peut exister des corps organiques renfermant plusieurs substitutions d'oxhydryle à plusieurs atomes d'hydrogène; on peut avoir des substances qui ont plusieurs fois la fonction alcool, comme on peut avoir aussi des polyphénols.

En remplaçant deux H par deux OH dans la benzine, nous aurons un *diphénol :*

```
        OH
        |
        C
H - C       C - OH
H - C       C - H
        C
        |
        H
     Diphénol
```

Il est à remarquer que l'on pourra former plusieurs diphénols, puisque la deuxième substitution pourra être faite de plusieurs façons différentes par rapport à la première.

Pour préciser, numérotons les six sommets de l'hexagone.



Le premier oxhydryle étant substitué dans la position 1, la deuxième substitution peut être faite proche de la première, c'est-à-dire au sommet 2 ou au sommet 6, ce qui est la même chose, la formule étant symétrique; on aura dans ce cas un composé appelé *ortho :* ce sera un *orthodiphénol.*

Si la deuxième substitution se fait au sommet 3 ou 5, on aura un composé dit *méta :* ce sera le *métadiphénol.*

Enfin, si la substitution se fait en position 4, on a un composé appelé *para* et ce sera le *paradiphénol :*

OH
C
H – C C – OH
H – C C – H
C
H

Orthodiphénol.

OH
C
H – C C – H
H – C C – OH
C
H

Métadiphénol.

OH
C
H – C C – H
H – C C – H
C
OH

Paradiphénol.

Ces trois corps, qui contiennent les mêmes poids de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et qui ne diffèrent que par le groupement des atomes sont appelés *isomères*.

La théorie et la notation atomique montrent que les combinaisons disubstituées peuvent avoir trois isomères et ne peuvent en avoir que trois. L'expérience justifie ces considérations. Ainsi on connaît en effet trois diphénols dérivés de la benzine et

l'on n'a jamais pu en découvrir d'autres. Ces idées théoriques émises s'accordent ainsi complètement avec les faits ; les conceptions qui résultent de cette théorie atomique, bien que *purement hypothétiques*, ne nous donnent pas l'explication de la nature intime et de l'état des éléments qui composent une substance organique, mais nous montrent que les choses se passent comme si cette théorie était exacte dans le sens absolu du mot.

On trouverait de la même manière que les dérivés trisubstitués doivent avoir trois isomères et que, d'une manière générale, le nombre des isomères dépend du nombre de substitutions que présente une substance.

La série aromatique comprend aussi des alcools qui résultent de la substitution d'un hydroxyle OH à un atome d'hydrogène dans une ou plusieurs *chaînes latérales* des hydrocarbures aromatiques.

La benzine ne renfermant pas de chaînes latérales ne donnera pas d'alcool, tandis que le toluène $C^6H^5 - CH^3$ donnera un alcool monoatomique

$$C^6H^5 - CH^2 - OH.$$

La diméthylbenzine $C^6H^4 \langle {CH^3 \atop CH^3}$ pourra fournir de même un alcool monoatomique

$$C^6H^4 \langle {CH^3 \atop CH^2OH}$$

et un alcool diatomique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2OH \\ CH^2OH. \end{cases}$$

Aldéhydes. — Les aldéhydes peuvent être considérées comme des corps engendrés aux dépens des alcools par la perte de 2 atomes d'hydrogène.

L'alcool ordinaire $CH^3 - CH^2OH$, perdant 2 atomes d'hydrogène aux dépens de son groupement alcool, donne l'aldéhyde ordinaire

$$CH^3 - CHO.$$

Le groupement CHO caractérise les aldéhydes.

Acides. — Les acides peuvent être envisagés comme formés par l'oxydation des alcools, en remplaçant 2 atomes d'hydrogène par 1 atome d'oxygène divalent; ainsi l'alcool ordinaire

$$CH^3 - CH^2OH$$

étant oxydé donnera l'acide acétique

$$CH^3 - CO - OH.$$

Ce groupement CO — OH caractéristique des acides organiques est appelé *carboxyle* et chaque fois que nous le retrouverons dans la formule d'un corps organique nous pourrons dire que ce corps est acide.

Amines. — Les amines peuvent être considérées

comme résultant du remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène par un ou plusieurs groupements amidogènes AzH^2 monovalents.

On peut aussi les considérer comme prenant naissance par remplacement de un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniaque par des radicaux dérivés des hydrocarbures saturés.

L'éthane C^2H^6 donnera ainsi l'éthylamine

$$C^2H^5 - AzH^2.$$

La benzine C^6H^6 donnera la phénylamine ou aniline $C^6H^5 - AzH^2$. On peut ainsi effectuer plusieurs substitutions de AzH^2 à H et obtenir les polyamines. On aura, par exemple,

L'éthylène diamine........... $C^2H^4 \langle {AzH^2 \atop AzH^2}$

Les phénylènes diamines...... $C^6H^4 \langle {AzH^2 \atop AzH^2}$

Les deux substitutions de AzH^2 dans la benzine pourront s'effectuer de trois façons différentes, comme nous l'avons vu à propos des diphénols. On connaît les trois isomères :

Orthophénylène diamine..... $C^6H^4 \langle {AzH^2 \ (1) \atop AzH^2 \ (2)}$

Métaphénylène diamine...... $C^6H^4 \langle {AzH^2 \ (1) \atop AzH^2 \ (3)}$

Paraphénylène diamine...... $C^6H^4 \langle {AzH^2 \ (1) \atop AzH^2 \ (4)}$

Amides. — On peut envisager les amides comme formées par la substitution de AzH^2 à l'oxhydryle du carboxyle d'un acide. L'acide acétique CH^3-COOH donnera l'acétamide

$$CH^3CO-AzH^2.$$

Corps à fonction mixte. — Certains corps peuvent avoir plusieurs fonctions. L'alcool ordinaire

$$CH^3-CH^2OH$$

donnera, par exemple, en substituant AzH^2 à 1 atome d'hydrogène du groupement CH^3, un corps à fonction mixte alcool amine

$$\begin{array}{l} CH^2-AzH^2 \\ | \\ CH^2-OH, \end{array}$$

ce corps possédant les propriétés des alcools et celles des amines.

De même nous pourrons avoir des phénols possédant la fonction amine; ce sont les amidophénols :

Orthoamidophénol....... $C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \end{cases}$

Métaamidophénol........ $C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (3) \end{cases}$

Paramidophénol......... $C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{cases}$

Nous pourrons également avoir des phénols

possédant la fonction acide : tel est le cas de l'acide salicylique

$$C^6H^4\begin{cases}CO-OH\\OH.\end{cases}$$

Acide salicylique.

L'acide gallique possède trois fois la fonction phénol et une fois la fonction acide.

$$C^6H^2\begin{cases}OH\\OH\\OH\\COOH,\end{cases}$$

Acide gallique.

Conclusion. — On voit, par ces quelques exemples, que ces formules permettent de représenter facilement les réactions des corps organiques et leur mode de génération. Ces formules, toutes hypothétiques qu'elles soient, ne sont jamais démenties par l'expérience.

CHAPITRE II.

HISTORIQUE DES RÉVÉLATEURS ALCALINS.

Plusieurs substances appartenant à la série aromatique ont été employées en solution alcaline pour développer l'image latente dans le procédé au collodion.

L'acide pyrogallique (triphénol)

$$C^6H^3 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

est le premier cité; il fut l'objet d'études nombreuses de la part du Dr Vogel (1), de Carey Lea (2), Sutton (3), etc., mais son emploi ne se généralisa pas à cause du prix très élevé de cette substance qui valait au début 3fr le gramme, près de cent cinquante fois le prix actuel.

Vers cette époque, R. Wagner (4) signala les

(1) *Photographic ews*, septembre 1872.
(2) *British Journal of Photography*, janvier 1869.
(3) *Bulletin de la Société française de Phot.*, p. 48; 1866.
(4) *Dingler's polyt. Journal*, t. CXL, p. 375.

propriétés développatrices de la pyrocatéchine, enfin Carey Lea ([1]) et Tabersky ([2]) reconnurent à l'hématoxyline un pouvoir réducteur suffisant pour développer l'image latente.

Dès l'avènement du procédé au gélatinobromure d'argent de nouvelles substances furent expérimentées. En 1880, le capitaine Abney ([3]) utilisa le premier les propriétés de l'hydroquinone (paradiphénol)

$$C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ OH & (4) \end{cases}$$

qui fut aussitôt étudiée par Eder, Toth et Pizzighelli, puis plus récemment par Balagny, qui insista sur l'emploi de cette substance en en montrant tous les avantages.

On doit encore à Eder l'introduction du sulfite de soude dans la préparation des développateurs alcalins. Cet auteur avait observé combien l'oxydation des substances révélatrices est rapide, combien ces substances absorbent facilement l'oxygène de l'air en perdant leurs propriétés, lorsqu'elles sont employées en solutions alcalines. Il parvint, par l'emploi du sulfite de soude, à éviter sinon complè-

---

([1]) *British Journal of Photography*, p. 336; 1868.

([2]) *Bulletin de la Société française de Phot.*, p. 301; 1869.

([3]) *Photographic News*, p. 345; 1880.

tement cette altération, du moins à la ralentir considérablement.

Eder et Toth [1] ont encore proposé la pyrocatéchine

$$C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ OH & (2) \end{cases}$$

pour révéler les phototypes négatifs; les mêmes expérimentateurs ont également trouvé, au troisième diphénol, la résorcine (métadiphénol),

$$C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ OH & (3) \end{cases}$$

un pouvoir développateur un peu moins grand que celui de l'hydroquinone et de la pyrocatéchine, mais nous avons reconnu que cette substance ne développe pas, qu'il y a une erreur provenant sans doute de ce que ces auteurs ont employé un produit impur contenant probablement ses isomères hydroquinone et pyrocatéchine.

C'est encore le Dr Eder [2] qui a étudié l'action des sels de *phénylhydrazine* sur les plaques au gélatinobromure d'argent et qui a trouvé à ces substances des propriétés développatrices. Il a éga-

---

[1] *Photographische Correspondenz*, p. 191; 1880.
[2] *Ibid.*, p. 181, 272, 455; 1885.

lement remarqué que la phloroglucine

$$C^6H^3\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (5)\end{cases}$$

possède un pouvoir révélateur bien moindre que celui de son isomère l'acide pyrogallique ; nos expériences nous ont montré qu'il y a là une inexactitude et que la phloroglucine pure ne possède, comme la résorcine, aucun pouvoir développateur. Plus récemment encore les travaux du Dr Andresen, de Berlin, sont venus augmenter le nombre des développateurs ; il a fait constater d'abord, par un brevet (1), que les *paraphénylènes diamines* peuvent révéler l'image latente. Sous le nom d'*iconogène,* il a désigné l'acide amido β naphtol monosulfonate de sodium

$$C^{10}H^5\begin{cases}AzH^2\\ OH & (\beta)\\ SO^2ONa\end{cases}$$

auquel il a découvert d'intéressantes propriétés et qui est employé actuellement dans la pratique comme développateur.

D'après un article publié en 1889 dans la *Farbenindustrie* (2), le Dr Andresen aurait eu le premier l'idée d'essayer comme développateur le paramido-

---

(1) *Phot. Mittheilungen,* p. 28 ; 1889.
(2) *Die Farbenindustrie,* p. 187 ; 1889.

phénol

$$C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (4). \end{cases}$$

Les propriétés très remarquables de cette substance échappèrent cependant à cet auteur ; elles ne furent mises en lumière que plus tard, à la suite de nos expériences, qui seront décrites plus loin.

Là se borne la nomenclature bien courte des substances de la série aromatique ([1]), propres au développement de l'image latente photographique, connues avant la publication de notre Mémoire sur la fonction développatrice ([2]), c'est-à-dire sur les relations qui existent entre la constitution moléculaire des développateurs et leurs propriétés révélatrices.

Nous décrirons maintenant les expériences principales qui nous ont amenés à la découverte de ces relations dont la connaissance nous permet de prévoir les développateurs et de citer un nombre considérable de ces corps.

([1]) Nous laissons de côté les autres développateurs appartenant à la Chimie minérale; nous en indiquons seulement la liste pour mémoire : oxalate ferreux, chlorure cuivreux ammoniacal, acide hydrosulfureux et hydrosulfites alcalins.

([2]) *Revue générale des Sciences pures et appliquées*, 15 juillet 1891.

CHAPITRE III.

RECHERCHES DES AUTEURS
ET EXPÉRIENCES DU Dr ANDRESEN.

Pour atteindre le but que nous nous sommes proposé en recherchant les groupements qui impriment aux substances des propriétés révélatrices, nous avons examiné successivement et avec méthode l'influence qu'exercent sur le développement de l'image latente les fonctions diverses que peuvent présenter les corps organiques.

Nous n'entrerons pas ici dans la nomenclature de toutes les substances soumises à l'expérimentation : nous nous contenterons de citer les principales et surtout celles qui nous ont paru les plus intéressantes.

Dans tous les essais, on a pris 1^{gr} de la substance dissoute dans 100^{cc} d'eau ou bien dans 25^{cc} d'alcool additionnés de 75^{cc} d'eau pour les substances insolubles ou trop peu solubles dans l'eau ; à ces solutions on ajoutait 3^{gr} de carbonate de soude. Lorsque le développement n'avait pas lieu dans ces conditions, on recommençait l'expérience en remplaçant

le carbonate de soude par 2^{gr} de soude caustique.

Les corps de la série aromatique ont été étudiés les premiers, en commençant par les corps à fonctions simples.

A. Les phénols monoatomiques caractérisés par le groupement OH monovalent remplaçant un atome d'hydrogène du noyau aromatique ont été essayés tout d'abord. Les corps tels que le phénol ordinaire, les crésols, thymols, naphtols, etc., bien que possédant des propriétés réductrices, ne peuvent développer l'image latente.

Les trois phénols diatomiques qui sont déjà connus, l'hydroquinone, la résorcine et la pyrocatéchine, avaient été essayés antérieurement. Nous avons fait remarquer à la page 32 que le pouvoir développateur attribué à la résorcine provient de ce que les expérimentateurs qui lui ont reconnu cette propriété ont employé un produit impur. La résorcine pure ne développe donc pas, tandis que ses isomères, l'hydroquinone et la pyrocatéchine, sont de bons développateurs.

Nous avons reconnu que, en général, les diphénols, homologues supérieurs des précédents ou dérivés d'autres hydrocarbures aromatiques, développent; tels sont par exemple : la toluhydroquinone

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ OH & (5) \end{cases}$$

la dioxyquinoléine

OH H
C C
C
H – C C – H
H – C C – H
C
C Az
OH

Cependant nous avons trouvé quelques exceptions, mais seulement dans les corps dont les deux hydroxyles sont en position méta, comme dans la résorcine, la métadioxyquinoléine.

En général, pour que le développement puisse s'effectuer, il faut que les deux hydroxyles soient dans un même noyau benzénique.

Il y a cependant des exceptions à cette règle quand il s'agit du noyau naphtalique.

Le Dr Andresen a constaté, par exemple, que les corps suivants sont doués d'un pouvoir développateur très grand.

OH
OH
OH
OH

Le pouvoir développateur persiste dans les triphénols qui ont au moins deux de leurs hydroxyles en position ortho ou para : ainsi l'acide pyrogallique et l'oxyhydroquinone développent, tandis que la phloroglucine, dont les hydroxyles sont en situation méta, les uns par rapport aux autres, ne développe pas.

B. Au point de vue de leur action sur les halosels d'argent, les monoamines aromatiques ne donnent rien, tandis que les diamines peuvent être employés.

Le Dr Andresen a le premier signalé le pouvoir développateur de la paraphénylènediamine

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} AzH^2 & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{array} \right. .$$

L'orthophénylènediamine

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} AzH^2 & (1) \\ AzH^2 & (2) \end{array} \right.$$

développe moins bien, il est vrai, tandis que la métaphénylènediamine n'a aucune action sur le bromure d'argent.

Quelques triamines ou polyamines ont été également essayés : bien que ces corps réduisent rapidement les sels haloïdes d'argent, ils ne peuvent être pratiquement employés à cause de leur grande instabilité.

Les homologues supérieurs des diamines paraissent développer toutes les fois que la molécule comprend au moins deux groupements AzH^2, et que ces groupements sont en position ortho ou para dans un même noyau aromatique. La benzidine

$$\begin{array}{l} C^6H^5-AzH^2 \\ | \\ C^6H^5-AzH^2 \end{array}$$

qui ne possède qu'un groupement AzH^2 dans chaque noyau benzique se comporte comme un dérivé monosubstitué et ne développe pas.

C. Les autres groupements qui communiquent généralement aux corps organiques des propriétés réductrices, les groupes acétoniques, aldéhydiques, etc., ne donnent pas à ces substances la faculté de développer.

Il n'a pas été possible de découvrir une seule substance de la série aromatique capable de révéler l'image latente en dehors de corps présentant des substitutions hydroxylées ou amidées.

D. Après avoir étudié les corps à fonction simple, nous avons cherché quelles pourraient être les propriétés des substances à fonction mixte.

Nous avons reconnu que les corps qui sont à la fois hydroxylés et amidés sont généralement des développateurs. Ainsi le paramidophénol

$$C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{cases}$$

développe très bien ; l'orthoamidophénol

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \end{array}\right.$$

développe, mais moins facilement que le précédent ; tandis que le métaamidophénol

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{ll} OH & (1) \\ AzH^2 & (3) \end{array}\right.$$

ne développe pas.

Nous avons ainsi reconnu des propriétés révélatrices aux corps suivants :

Diamidophénol........ $C^6H^3\left\langle\begin{array}{ll} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \\ AzH^2 & (4) \end{array}\right.$

Triamidophénol........ $C^6H^2\left\langle\begin{array}{ll} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \\ AzH^2 & (4) \\ AzH^2 & (6) \end{array}\right.$

Le Dr Andresen, dans son brevet du 17 avril 1890, avait indiqué les amidonaphtols suivants :

α_1 amido α_2 naphtol,
α_1 amido β naphtol,
β_1 amido β_3 naphtol.

Le pouvoir développateur est, en général, conservé quand la molécule comprend d'autres groupements, lorsque des substitutions sont faites dans les CH du noyau, à la condition qu'il reste au moins deux OH ou deux AzH^2 ou encore un OH

et un AzH^2, et que ces dernières substitutions soient en position para ou ortho l'une par rapport à l'autre.

Ce fait a été étudié d'abord en expérimentant les homologues supérieurs des diphénols, des triphénols, des amidophénols.

Quelques-unes de ces substances pourraient même être utilisées pratiquement ; ce sont

Le diamidocrésol....... C^6H^2 :
- CH^3 (1)
- OH (2)
- AzH^2 (3)
- AzH^2 (5)

Un triamidocrésol...... C^6H :
- CH^3
- OH
- AzH^2
- AzH^2
- AzH^2

dans lequel la position des groupes OH et AzH^2 n'a pas été déterminée.

L'hydrophlorone........ C^6H^2 :
- CH^3 (1)
- OH (2)
- CH^3 (3)
- OH (5)

L'hydrotoluquinone..... C^6H^3 :
- CH^3 (1)
- OH (2)
- OH (5)

Le paramidocrésol...... C^6H^3 :
- CH^3 (1)
- OH (2)
- AzH^2 (5)

Mais, si les substitutions dans le noyau d'un corps développateur n'exercent en général aucune influence sur le pouvoir réducteur, elles influent souvent sur leurs propriétés physiques à un tel point qu'elles deviennent décisives relativement à leur utilisation pratique. Ainsi l'amidonaphtol

```
          H     AzH²
          |      |
          C      C
        /   \  /   \
 C-H  |       C      |  C-H
      |       |      |
OH-C  |       C      |  C-H
        \   /  \   /
          C      C
          |      |
          H      H
```

est presque insoluble dans l'eau et ne peut pas être employé. Il est vrai que la sulfonation de ces corps insolubles peut, la plupart du temps, donner des corps suffisamment solubles pour être utilisés. Le sel de soude du sulfoconjugué de la substance citée plus haut, sel de soude que le Dr Andresen a appelé *iconogène,* se trouve dans ce cas.

En général, les autres fonctions telles que les fonctions aldéhydiques, acétoniques, acides, ne détruisent pas davantage le pouvoir développateur, pas plus que la sulfonation. Ainsi les corps suivants développent :

Acide amidosalicylique	C^6H^3	COOH OH AzH^2	(1) (2)
Acide protocatéchique...........	C^6H^3	COOH OH OH	
Acide caféique (Dioxycinnamique).	C^6H^3	OH OH CH=CH-COOH	(1) (2) (3)
Aldéhyde protocatéchique	C^6H^3	CHO OH OH	(1 (3) (4)
Acide paramidophénolsulfonique.	C^6H^3	OH AzH^2 SO^3H	(1) (4)
Iconogène du D[r] Andresen.......	$C^{10}H^5$	AzH^2 OH SO^3Na	

etc.

Toutefois, quand la molécule contient le groupe CO^2H, les corps essayés n'ont donné de résultat qu'en les employant avec une base énergique, les carbonates alcalins ne suffisent plus, et encore cette remarque n'est-elle pas absolument générale.

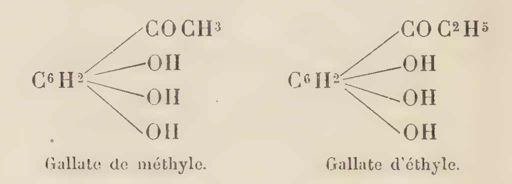
Ainsi l'acide gallique

$$C^6H^2 \begin{cases} COOH \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

ne développe pas, bien que cette substance contienne deux hydroxyles en position ortho.

Nous avons recherché si cette exception devait être attribuée à la présence du groupement COOH et pour cela nous avons réalisé dans ce groupe des substitutions méthyliques et éthyliques.

Nous avons obtenu alors les éthers suivants, qui développent parfaitement



Gallate de méthyle. Gallate d'éthyle.

Il était intéressant d'examiner ce qui se passe lorsqu'on effectue des substitutions dans les groupements hydroxylés ou amidés. Nos expériences nombreuses faites dans cette voie tendent à prouver que le pouvoir développateur cesse lorsqu'il ne reste plus dans la molécule au moins deux groupements intacts, hydroxyles ou amidogènes en position para ou ortho ; ainsi :

L'éthylhydroquinone....... $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} OH & (1) \\ OC^2H^5 & (4) \end{array} \right.$

L'éthylparamidophénol..... $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} AzH\,C^2H^5 & (1) \\ OH & (4) \end{array} \right.$

Le diméthylparamidophénol. $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} OH & (1) \\ Az \left\langle \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \right. & (4) \end{array} \right.$

Le diéthylparamidophénol... $C^6H^4 \begin{cases} OH & (1) \\ Az \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{cases} & (4) \end{cases}$

Le diméthylhydroquinone... $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 & (1) \\ OCH^3 & (4) \end{cases}$

etc.

ne développent pas.

Il n'est pas permis cependant d'affirmer, pour le moment du moins, que les substitutions dans l'un des groupes constituant la fonction développatrice détruisent invariablement les propriétés révélatrices. Bien que nos expériences tendent à démontrer que le pouvoir développateur ne subsiste que si la molécule possède lesdits groupements intacts, les observations d'autres auteurs ne s'accordent pas toujours avec cette condition.

C'est ainsi que le colonel Waterhouse [1] a indiqué récemment comme développateur le gaïacol, qui est la méthylpyrocatéchine

$$C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 & (1) \\ OH & (2) \end{cases}$$

Nous avons repris avec beaucoup de soin l'étude de cette substance et nous avons pu constater que

---

(1) *Photographic News*, juin 1891.

le gaïacol commercial est un produit très complexe qui développe, d'une façon plus ou moins satisfaisante, l'image latente photographique.

Ce gaïacol est obtenu habituellement en soumettant à la distillation fractionnée les produits pyrogénés de la résine de gaïac; la substance brute que l'on obtient de la sorte et qui est livrée au commerce est très impure, de sorte que l'on ne peut rien conclure au point de vue théorique des expériences du colonel Waterhouse.

Il nous a paru intéressant de reprendre ces expériences avec une substance aussi pure que possible.

Le produit du commerce est agité d'abord avec de l'eau ammoniacale, séparé de ce liquide, puis dissous dans son volume d'éther; traité ensuite par une solution alcoolique de potasse, il donne un sel de potasse qui se précipite. Le précipité est lavé à l'éther, puis on le fait cristalliser dans l'alcool. Il ne reste plus alors qu'à décomposer le sel potassique par l'acide sulfurique.

Le gaïacol pur ainsi obtenu bout à 200°. *Il ne développe pas l'image latente*. Il y a lieu de supposer que les propriétés attribuées au gaïacol ne sont dues qu'à des impuretés. L'erreur qui avait été commise au sujet de la résorcine s'est donc répétée pour le gaïacol.

Nous avons recherché, sans le moindre succès,

l'impureté du gaïacol commercial qui lui communique son pouvoir développateur. Nous avons constaté seulement que l'eau ammoniacale ayant servi au lavage du produit brut peut développer, mais les tentatives faites pour isoler et analyser la substance active n'ont rien donné, sans doute à cause de l'altérabilité de cette substance et aussi parce qu'elle n'existait qu'en proportion extrêmement faible dans les liqueurs ammoniacales.

Le développement d'une plaque photographique exige fort peu de substance active ; nous avons pu développer, sinon d'une façon parfaite, du moins très visiblement, à l'aide de solutions de paramidophénol à $\frac{1}{10000}$. Un décigramme de ce corps réducteur dissous dans 1^{lit} d'eau pouvant développer nettement, on comprend toutes les difficultés que l'on rencontre dans l'étude qui nous occupe. On conçoit aussi que des expérimentateurs habiles aient pu commettre des erreurs en utilisant des produits dont la pureté n'est pas assez voisine de la perfection (1).

Dans un travail du Dr Andresen publié dans les

---

(1) Si une solution alcaline à $\frac{1}{10000}$ de paramidophénol possède une énergie suffisante pour réduire les sels haloïdes d'argent exposés à la lumière, on pourrait ainsi avoir une action nettement visible avec des solutions bien plus diluées encore. Il est possible, par suite, d'utiliser ces réactions d'une sensibilité remarquable pour la recherche chimique de ces sub-

Photographische Mittheilungen [1], cet auteur écrit qu'il a expérimenté les substances suivantes, auxquelles il a trouvé des propriétés développatrices : la diméthylparaphénylène diamine

$$C^6H^4 \begin{cases} Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{cases}$$

et le diméthylparamidophénol

$$C^6H^4 \begin{cases} Az \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} & (1) \\ OH & (4) \end{cases}$$

En répétant ces essais nous n'avons pu trouver avec la seconde de ces substances, purifiée avec le plus grand soin, aucune action sur le bromure d'argent.

Il a donc dû arriver au Dr Andresen ce qui était arrivé au colonel Waterhouse avec le gaïacol et au Dr Eder avec la résorcine. C'est l'impureté qui développe, et non la substance elle-même.

---

stances. En prenant la plaque photographique comme réactif, nous retrouverons, avec la plus grande simplicité, certaines impuretés; nous pourrons, par exemple, reconnaître dans la résorcine la présence de traces des isomères de ce corps, orthodiphénol ou hydroquinone, que d'autres réactions ne pourraient montrer à cause de leur manque de sensibilité.

(1) ANDRESEN, *Photographische Mittheilungen*, novembre 1891.

Pour la diméthylparaphénylène diamine, nos essais ne sont pas assez concluants et demandent à être repris.

Bien qu'il soit prudent, devant les affirmations du Dr Andresen, de faire quelques réserves sur l'influence des substitutions dans les groupes formant la fonction développatrice, nous pouvons cependant conclure qu'en général ces substitutions détruisent le pouvoir développateur.

Cas de la phénylhydrazine $C^6H^5 - HAz - AzH^2$. — Ce corps fait exception aux règles précédentes. D'après la constitution qu'on lui suppose, il n'y aurait qu'une seule substitution dans un CH du noyau benzique. Il est vrai que cette substitution est le diamidogène

$$H^2Az - AzH^2.$$

Cette constitution différente de la phénylhydrazine $C^6H^5 - HAz - AzH^2$ se traduit par des propriétés différentes aussi; dans la série aromatique, la phénylhydrazine est en effet le seul corps connu ne possédant que deux groupes amidés qui puisse développer sans le secours d'une base ou d'un carbonate alcalin. La solution aqueuse ou mieux la solution hydro-alcoolique suffit.

Cette exception dans les propriétés de la phénylhydrazine se rapportant à un corps dont la constitution fait elle-même exception aux règles pré-

cédentes, bien que s'en rapprochant, semble confirmer lesdites règles et permet de supposer que les autres hydrazines primaires aromatiques peuvent aussi constituer des développateurs.

La fonction développatrice paraît donc dépendre de la présence des groupements suivants dans le noyau benzique

$$\begin{matrix} OH, & AzH^2, & AzH^2, \\ OH, & AzH^2, & OH. \end{matrix}$$

Ces doubles groupements considérés isolément, indépendamment de tout noyau benzénique, représentent des corps qui existent, et il était intéressant d'examiner ces substances au point de vue de leur action sur les sels d'argent.

Les propriétés développatrices de l'hydroxylamine $\begin{matrix} AzH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix}$ sont très nettes et le D[r] Andresen a remarqué que l'hydrazine de Curtius $\begin{matrix} AzH^2 \\ | \\ AzH^2 \end{matrix}$ développe également l'image latente.

Quant au dihydroxyle $\begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix}$ connu et décrit sous le nom de *peroxyde d'hydrogène,* il peut jouer, suivant les conditions de la réaction, le rôle de corps oxydant ou d'énergique réducteur.

Cette substance considérée comme développateur n'a pas été jusqu'ici suffisamment étudiée pour que l'on puisse déduire, des expériences som-

maires auxquelles elle a donné lieu, des conséquences bien précises.

Série grasse. — Dans la série grasse, l'examen des corps les plus réducteurs, les amines et les aldéhydes, pour ne citer que les fonctions réductrices les plus importantes, ne nous ont donné aucun résultat.

L'ensemble des groupes OH et AzH^2 ne constitue la fonction révélatrice que dans la série aromatique.

Ainsi l'urée

$$CO \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2, \end{cases}$$

la guanidine

$$Az \begin{cases} C \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} \\ H \end{cases}$$

l'éthylène diamine

$$C^2H^4 \begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2, \end{cases}$$

qui ont deux groupements AzH^2, ne développent pas l'image latente.

Pour résumer l'ensemble de ces observations, nous croyons donc pouvoir formuler le résultat de nos recherches dans les remarques suivantes :

I. *Pour qu'une substance de la série aromatique soit un développateur de l'image latente,*

il faut qu'il y ait, dans le noyau benzénique, au moins deux groupes hydroxylés, ou bien deux groupes amidogènes, ou bien encore un hydroxyle et un amidogène.

II. *Cette condition nécessaire n'est sûrement suffisante que dans la parasérie et généralement dans l'orthosérie.*

D'une manière générale, si les substitutions hydroxylées et amidées sont en position para, le pouvoir développateur est maximum ; il est moindre si les substitutions sont en situation ortho et nul dans la métasérie.

III. *Les propriétés développatrices peuvent persister quand il y a dans la molécule plus de deux groupes* OH *et* AzH^2.

IV. *Quand la molécule résulte de la soudure de deux ou de plusieurs noyaux aromatiques, les remarques précédentes ne sont applicables que si les groupes hydroxylés et amidés existent dans un même noyau aromatique. Quelques exceptions à cette règle sont à noter dans la série de la naphtaline.*

V. *Les substitutions que l'on peut faire dans les* CH *du noyau aromatique ne paraissent pas supprimer le pouvoir développateur.*

VI. *Les substitutions que l'on effectue dans*

le groupe OH *ou dans le groupe* AzH^2 *détruisent en général les propriétés révélatrices, lorsqu'il ne reste pas dans la molécule au moins deux de ces groupes intacts en position para ou ortho.*

On peut prévoir ainsi, en se guidant sur ces considérations, un nombre considérable de développateurs non soupçonnés avant la découverte des principes qui viennent d'être exposés.

Les corps suivants, appartenant à la série aromatique, peuvent satisfaire à la plupart des conditions énoncées; ils comprennent des isomères plus ou moins nombreux, suivant le nombre des substitutions qu'ils présentent; ce sont surtout ceux des isomères ayant leurs substitutions amidées et hydroxylées en position para qui pourront donner des révélateurs.

Groupe de la benzine.

Diphénols, oxycrésols, oxythymols.
Triphénols, dioxycrésols.
Amidophénols, amidocrésols, amidothymols.
Diamidophénols, diamidocrésols, diamidothymols.
Triamidophénols, triamidocrésols.
Diamidobenzines, diamidotoluènes,
Triamidobenzines, triamidotoluènes.
» acide diamidocinnamique.
» acide dioxybenzoïque.
» acide amidosalicylique.
Etc.

Groupe de la naphtaline.

Oxynaphtols.
Dioxynaphtols.
Amidonaphtols.
Diamidonaphtols.
Triamidonaphtols.
Diamidonaphtalines.
Triamidonaphtalines.
Dioxyquinoléines.
Amidoxyquinoléines.
Diamidoquinoléines.

Enfin les autres corps bi ou trihydroxylés, di ou triamidés, ou encore amidohydroxylés, se rapportant aux autres homologues, ainsi que les composés sulfonés, chlorés, bromés, etc., de toutes ces substances, puis les hydrazines primaires aromatiques, etc.

Conditions que doit remplir un développateur. — En se plaçant au point de vue exclusivement pratique, nous avons remarqué que, pour pouvoir être utilisés, les développateurs doivent être aussi solubles que possible, leurs solutions doivent être incolores, ou au moins ne pas communiquer à l'excipient de la matière sensible une teinte persistante; de plus, les produits de leur oxydation doivent jouir de ces dernières qualités et ne pas tendre à déterminer une réaction inverse de celle qui constitue le développement.

Or on ne doit pas perdre de vue que, lorsqu'une molécule organique se complique, le corps qu'elle forme tend à devenir insoluble ou coloré. C'est donc, par suite, parmi les substances les plus simples que l'on a le plus de chance de trouver des développateurs utilisables. Les substances simples dont la constitution s'accorde avec les principes susénoncés sont à peu près toutes connues et ont été expérimentées.

L'une d'elles, le paramidophénol, possède des qualités remarquables comme révélateur, et nous ne doutons pas que son usage se généralise bientôt.

Nous réunirons dans la seconde Partie de cet Ouvrage les recherches faites sur cette substance et nous en examinerons en détail la préparation, les propriétés et l'emploi photographique.

Avant d'aborder ce sujet, nous pouvons tirer des observations qui précèdent une déduction au point de vue chimique pur, déduction qui n'est pas sans importance.

Dans la recherche de la constitution des corps organiques la *réaction photographique* peut, dans certains cas, donner d'utiles indications.

Par exemple, on peut dire que des substances dont l'arrangement moléculaire n'est pas connu, telles que le quercitrin, l'hématoxyline, possèdent

au moins les groupements qui forment la fonction développatrice.

Nous insistons donc sur les services que peut rendre, dans la détermination de la constitution des matières organiques, ce réactif : le développement de l'image latente photographique.

SECONDE PARTIE.

LE PARAMIDOPHÉNOL COMME DÉVELOPPATEUR.

A la suite des considérations théoriques qui précèdent, nous avons été amenés à essayer comme développateur le paramidophénol dont la constitution peut être représentée par le schéma suivant :

```
           OH
           |
           C
         /   \
   H–C           C–H
     |           |
   H–C           C–H
         \   /
           C
           |
          AzH²
```

L'idée d'utiliser cette substance en Photographie a été formulée pour la première fois en 1889 par le Dr Andresen, de Berlin. Dans une Note qu'il a publiée au sujet de l'iconogène (¹), il expose

(¹) *Die Farbenindustrie,* p. 187; 1889.

qu'il a essayé, pour développer l'image latente, les phénylènes diamines et les amidophénols.

Les phénylènes diamines ont fait l'objet de son brevet allemand en date du 1er avril 1888, tandis que les amidophénols sont complètement négligés.

Le Dr Andresen, soit qu'il ait fait ses recherches avec des produits impurs, soit qu'il ait expérimenté dans des conditions défectueuses, n'a pas vu les remarquables propriétés du paramidophénol. Il prit, il est vrai, en date du 7 février 1891 un brevet pour l'application de cette substance à la Photographie, mais ce brevet ne peut avoir aucune valeur.

Le Dr Andresen lui-même, par son article de la *Farbenindustrie,* avait mis cette application dans le domaine public alors qu'il ne prévoyait pas l'importance qu'elle pourrait avoir plus tard. De plus, nous avions reconnu et mis en lumière les qualités du paramidophénol que nous employions depuis près d'un an au moment de la prise dudit brevet.

RÉACTIONS DANS LESQUELLES LES AMIDOPHÉNOLS PRENNENT NAISSANCE.

Les réactions principales dans lesquelles on obtient les amidophénols sont les suivantes :

1° La réduction des nitrophénols fournit les amidophénols correspondants; cette réduction s'ef-

fectue généralement avec l'étain et l'acide chlorhydrique (1)

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\AzO^2\end{cases} + 3H^2 = C^6H^4\begin{cases}OH\\AzH^2\end{cases} + 2H^2O.$$

Nitrophénol. Amidophénol. Eau.

La réduction peut se faire aussi par le fer et l'acide acétique (2).

2° En chauffant un diphénol avec l'ammoniaque, on peut obtenir un amidophénol

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + AzH^3 = C^6H^4\begin{cases}OH\\AzH^2\end{cases} + H^2O.$$

Diphénol. Ammoniaque. Amidophénol. Eau.

Léonhard prépare ainsi le métamidophénol en chauffant dans un autoclave la résorcine avec le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque; on acidule et l'on agite le produit de la réaction avec l'éther qui sépare la résorcine soluble dans ce dissolvant, puis on fait cristalliser le chlorhydrate de métamidophénol.

Pour le paramidophénol on peut chauffer en tubes scellés de l'hydroquinone et du chlorure de calcium ammoniacal.

On pourrait ainsi chauffer, dans les mêmes con-

(1) SCHMITT COOKE, *Kekule's Lehrbruch*, t. III, p. 62.
(2) FRITZCHE, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CX, p. 166.

ditions, le parabromophénol avec l'ammoniaque alcoolique :

$$C^6H^4\begin{cases}Br & (1)\\ OH & (4)\end{cases} + AzH^3 = C^6H^4\begin{cases}AzH^2HBr & (1)\\ OH & (4).\end{cases}$$

Parabromophénol. Ammoniaque. Bromhydrate de paramidophénol.

3° On peut aussi obtenir des amidophénols en fondant avec la soude les dérivés amidés et sulfonés des carbures correspondants.

Cette réaction donne des résultats satisfaisants pour la préparation du métamidophénol en fondant à 270° le métasulfanilate de soude avec la soude caustique :

$$C^6H^4\begin{cases}AzH^2 & (1)\\ SO^3Na & (3)\end{cases} + NaOH = SO^3Na^2 + C^6H^4\begin{cases}AzH^2 & (1)\\ OH & (3).\end{cases}$$

Métasulfanilate de soude. Soude. Sulfate de soude. Métamidophénol.

La réduction du parasulfanilate de soude ne donne pas de résultat, parce que le paramidophénol est décomposé à la température que l'on doit atteindre pour provoquer la réaction.

4° La réduction du paranitrosophénol au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique donne aussi le paramidophénol :

$$C^6H^4\begin{cases}AzO & (1)\\ OH & (4)\end{cases} + 2H = C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\ OH\end{cases} + H^2O.$$

Paranitrosophénol. Paramidophénol.

On prépare le paranitrosophénol par l'action du sulfate de nitrosyle, de l'acide nitreux ou d'un mélange capable de l'engendrer (nitrite de sodium et acide acétique) [1] sur le phénol dissous dans l'eau.

On emploie 1 partie de phénol, 50 parties d'eau et la quantité théorique d'une solution d'acide nitreux dans l'acide sulfurique [2] (sulfate de nitrosyle).

5° En réduisant l'oxyazobenzol par l'étain et l'acide chlorhydrique, on a également le corps qui nous occupe.

$$C^6H^5 - Az = AzC^6H^4.OH + 2H^2$$

Oxyazobenzol.

$$= C^6H^5.AzH^2 + C^6H^4\begin{cases} AzH^2 & (1) \\ OH & (4). \end{cases}$$

Aniline. Paramidophénol.

On prépare l'oxyazobenzol en faisant réagir le phénol en solution alcaline sur le chlorure de diazobenzol; ce dernier est obtenu par diazotation de l'aniline. L'oxyazobenzol réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique se scinde en donnant de l'aniline et du paramidophénol.

---

[1] BAEYER et CARO, *Berichte der deutschen chemischen Geselschaft*, t. VII, p. 967.

[2] STERNHOUSE GROVE, *Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXVIII, p. 360.

6° En diazotant partiellement la paraphénylène diamine, puis en décomposant le diazoïque par l'eau acidulée, on obtient encore le paramidophénol. Le mécanisme de la réaction est indiqué par les équations suivantes :

$$C^6H^4\begin{cases}AzH^2(HCl) & (1)\\ AzH^2(HCl) & (4)\end{cases} + AzO^2Na + (HCl)^2$$

Chlorhydrate de paraphénylène diamine. — Nitrite de sodium. — Acide chlorhydrique

$$= C^6H^4\begin{cases}Az = AzCl\\ AzH^2(HCl)\end{cases} + 2H^2O + NaCl,$$

$$C^6H^4\begin{cases}Az = AzCl\\ AzH^2(HCl)\end{cases} + H^2O = C^6H^4\begin{cases}OH\\ AzH^2(HCl)\end{cases} + HCl.$$

7° La distillation de l'acide paramidosalicylique avec la pierre ponce fournit du paramidophénol (Schmitt) :

$$C^6H^3\begin{cases}CO\,OH\\ OH & (1)\\ AzH^2 & (4)\end{cases} = CO^2 + C^6H^4\begin{cases}OH & (1)\\ AzH^2 & (4).\end{cases}$$

L'acide paramidosalicylique s'obtient par réduction de l'acide paranitrosalicylique qui se forme en dissolvant l'acide salicylique dans l'acide nitrique.

8° Enfin on peut encore préparer le paramidophénol en faisant bouillir une partie de diazoben-

zolimide avec 5 parties d'acide sulfurique étendu au préalable de 1 volume d'eau (Green).

$$C^6H^5Az^3 + H^2O = C^6H^4 \begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (4) \end{cases} + Az^2.$$

Diazobenzolimide. Paramidophénol.

La diazobenzolimide se forme dans l'action de l'ammoniaque sur le perbromure d'azobenzine.

$$C^6H^5 - AzBr - AzBr^2 + 4AzH^3$$

Perbromure d'azobenzine. Ammoniaque.

$$= C^6H^5 - Az \begin{cases} Az \\ | \\ Az \end{cases} + 4AzH^4B^2.$$

Diazobenzolimide. Bromure d'ammonium.

On pourrait aussi l'obtenir en faisant réagir l'acide nitreux sur la phénylhydrazine.

$$C^6H^5 - AzH' - AzH^2 + AzO - OH$$

Phénylhydrazine. Acide nitreux.

$$= C^6H^5 - Az \begin{cases} Az \\ | \\ Az \end{cases} + 2H^2O$$

Diazobenzolimide.

PRÉPARATION DU PARAMIDOPHÉNOL.

Bien que plusieurs des réactions précédentes puissent être utilisées pour produire industriellement le paramidophénol, nous indiquons ci-dessous celle de ces préparations qui nous a donné pratiquement d'excellents résultats. Elle est basée sur la réduction du paranitrophénol. On prépare d'abord le paranitrophénol dans les conditions

suivantes, qui sont les plus favorables pour obtenir la plus grande proportion possible de dérivé para.

Ajouter peu à peu, en agitant constamment, 40^{gr} de phénol dans un mélange de

Acide nitrique (D = 1,34).......	80^{gr}
Eau............................	120^{gr}

l'acide nitrique résultant ayant une densité de 1,18(22° B.). Ce liquide est refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel marin.

La liqueur nitrique se colore peu à peu en brun, puis en noir, et il se dépose une huile lourde de couleur brune.

Après addition de la quantité totale de phénol, on laisse le mélange digérer pendant douze heures environ; au bout de ce temps, toute l'huile brune s'est déposée au fond du vase; on la sépare en décantant soigneusement, puis on enlève l'acide nitrique dont l'huile est imprégnée, en la lavant plusieurs fois et par décantation à l'eau froide.

Cette huile brune est un mélange d'ortho et de paranitrophénol, renfermant d'autant plus de dérivé para que la température s'est moins élevée pendant la réaction.

Pour séparer ces deux isomères, on soumet le mélange à la distillation dans la vapeur d'eau; dans ces conditions, le courant de vapeur entraîne seul le dérivé ortho, qui se condense sous forme de longues aiguilles jaunes. On reconnaît que tout le

dérivé ortho a été chassé lorsque l'eau distille incolore et que le résidu de la distillation est inodore. Ce résidu renferme tout le paranitrophénol, mélangé de goudrons et de produits résineux. Pour en extraire le paranitrophénol, on l'épuise par l'acide chlorhydrique bouillant, on sépare les goudrons par décantation, puis on laisse cristalliser par refroidissement; on obtient ainsi des aiguilles noires imprégnées d'une petite quantité de goudrons.

On termine la purification en faisant cristalliser le produit une ou deux fois dans l'eau bouillante fortement acidulée par l'acide chlorhydrique. On a de la sorte le paranitrophénol sous forme d'aiguilles incolores fondant à 115°; 40gr de phénol donnent environ 12gr de dérivé paranitré.

On peut aussi obtenir le paranitrophénol en diazotant la paranitraniline et en décomposant le dérivé diazoïque par l'eau acidulée. La réaction a lieu de la façon suivante :

$$C^6H^4\begin{cases} AzH^2 & (1) \\ AzO^2 & (4) \end{cases} + AzO^2Na + HCl$$

Paranitraniline. Nitrite de sodium. Acide chlorhydrique.

$$= C^6H^4\begin{cases} Az - AzCl & (1) \\ AzO^2 & (4) \end{cases} + 2H^2O + NaCl,$$

$$C^6H^4\begin{cases} Az - AzCl \\ AzO^2 \end{cases} + H^2O = HCl + Az^2 + C^6H^4\begin{cases} OH \\ AzO^2. \end{cases}$$

Paranitrophénol.

Quelle que soit la méthode employée pour l'obtention du paranitrophénol, ce corps est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique d'après les procédés ordinaires.

Il se forme du chlorhydrate de paramidophénol et du chlorure d'étain; l'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré et le chlorhydrate de paramidophénol est ensuite purifié par cristallisation.

Pour avoir le paramidophénol libre on peut décomposer la solution très concentrée du chlorhydrate par un alcali; on extrait la base libre par l'éther, et la solution éthérée est enfin évaporée dans le vide. Cette base s'altère assez facilement à l'air et il est important de la conserver dans des flacons bien bouchés.

PROPRIÉTÉS DU PARAMIDOPHÉNOL.

Le paramidophénol est un solide blanc cristallisé, sublimable, se présentant sous forme de lamelles qui fondent à 184° en se décomposant; à 0° il exige 90 parties d'eau pour se dissoudre et 22 parties d'alcool absolu. Sa solubilité augmente un peu avec la température. Nous avons plus spécialement étudié les propriétés du paramidophénol considéré comme développateur de l'image latente et nous avons pu établir les remarques suivantes, en *le comparant aux produits similitaires employés dans le même but,* l'*hydroquinone* et l'*iconogène,*

dont la constitution et le mode d'action s'en rapprochent le plus.

Lorsqu'on abandonne à l'air des solutions aqueuses à 0,50 pour 100 de paramidophénol, d'hydroquinone et d'iconogène, on remarque que la solution de paramidophénol s'oxyde la première; l'altération de l'iconogène devient nettement visible quelques heures après; l'hydroquinone résiste plus longtemps.

Le produit d'oxydation du paramidophénol est insoluble dans l'eau; la solution aqueuse exposée à l'air ne se colore donc pas : elle fournit un précipité noir qui se dissout avec coloration violette dans les alcalis et avec coloration rouge dans l'acide azotique.

Dans le cas de l'iconogène, la solution oxydée est brun foncé, elle devient verte quand on la traite par l'ammoniaque et rouge par l'acide azotique.

La solution d'hydroquinone est rougeâtre; la liqueur additionnée d'ammoniaque prend une teinte jaune, tandis qu'elle est décolorée presque complètement par l'acide azotique.

Il est à remarquer que ces réducteurs, additionnés de bases ou de carbonates alcalins, donnent, par oxydation à l'air, les mêmes substances que celles qui prennent naissance pendant le développement. Or ces produits d'oxydation, lorsqu'ils imprègnent la gélatine lui communiquent une teinte jaune dans le cas de l'hydroquinone et de l'iconogène,

tandis que cette gélatine reste parfaitement incolore dans le cas du paramidophénol.

Cela est tellement vrai que, alors qu'on obtient infailliblement le voile jaune après avoir développé quelques clichés dans un même bain d'hydroquinone ou d'iconogène, il est facile de révéler dans 100^{cc} de développateur au paramidophénol convenablement préparé cinquante clichés 9×12 impressionnés dans des conditions identiques, sans que l'on remarque la moindre coloration jaune et sans que l'on constate de différence bien appréciable entre le premier et le cinquantième.

Les solutions aqueuses d'hydroquinone, d'iconogène et de paramidophénol ne réduisent pas les sels haloïdes d'argent sans addition d'un alcali ou d'un carbonate alcalin, tandis que les mêmes solutions réduisent parfaitement les sels d'argent solubles sans le secours d'une base.

Le paramidophénol, pas plus que l'hydroquinone, ne possède la propriété curieuse qu'a l'iconogène de réduire la solution de nitrate d'argent fortement acidulée par l'acide azotique ([1]).

Le perchlorure de fer colore le paramidophénol en bleu violacé et l'iconogène en jaune; avec l'hydroquinone il se produit une coloration verdâtre (formation de quinhydrone) qui pâlit très promptement et qui finit par devenir jaune (quinone). Le

---

([1]) Reeb, *Moniteur de la Photographie*, p. 71; mai 1891.

nitrate de plomb, qui donne avec l'iconogène un précipité gris violacé pâle, ne donne rien avec l'hydroquinone ni avec le paramidophénol.

Nous avons comparé le pouvoir réducteur de ces trois substances en employant le procédé que M. Reeb [1] a utilisé pour l'hydroquinone, procédé qui consiste à déterminer le poids de substance nécessaire et suffisant pour réduire complètement 1^{gr} de nitrate d'argent. Nous avons trouvé les chiffres suivants :

	gr
Pour l'hydroquinone.............	0,07
» le paramidophénol..........	0,14
» l'iconogène.................	0,30

Il faut donc environ deux fois plus de paramidophénol et quatre fois plus d'iconogène que d'hydroquinone pour réduire le même poids de nitrate d'argent.

Ces différences n'ont pas d'importance au point de vue pratique, car la substance réductrice dans un développateur est toujours en très grand excès par rapport à la quantité d'argent à réduire ; le révélateur est hors de service bien avant qu'il soit épuisé. Ce sont les produits d'oxydation qui semblent intervenir pour rendre le développateur inutilisable (excepté pour le paramidophénol dont les

---

(1) *Bulletin de la Soc. française de Photographie*, p. 256; 1890.

produits d'oxydation ne paraissent pas agir de la sorte).

Les trois substances possèdent donc des propriétés analogues au point de vue photographique; cependant le paramidophénol semble présenter les avantages suivants :

1° Il s'oxyde plus rapidement que l'hydroquinone et l'iconogène, il est plus énergique et, toutes conditions égales d'ailleurs, il développe plus rapidement.

2° Les produits de l'oxydation n'ont pas d'action sur l'image latente et ne colorent pas la gélatine, d'où il résulte la possibilité de développer dans un même bain une plus grande quantité d'images qu'avec les autres révélateurs.

3° La température du bain développateur, qui a une importance très grande avec l'hydroquinone, moindre avec l'iconogène, devient négligeable dans les limites habituelles lorsqu'il s'agit du paramidophénol.

Le plus grand inconvénient du paramidophénol, nous dirons même son seul inconvénient, est sa faible solubilité dans l'eau.

Il est impossible ou du moins fort difficile de modifier la composition de la solution révélatrice au cours du développement afin de corriger dans une grande mesure les erreurs qui ont pu être commises dans l'appréciation du temps de pose.

Cependant, les avantages qu'il présente d'autre part, la facilité de son emploi, l'harmonieuse gradation des demi-teintes des clichés qu'il donne, alors que, dans les mêmes conditions, les autres substances produiraient des empâtements inévitables dans les blancs, tous ces avantages placent le paramidophénol au premier rang des développateurs.

Nous avions d'abord indiqué la formule suivante de bain révélateur :

	gr
Eau	1000
Carbonate de potasse	40
Sulfite de soude	100
Paramidophénol	8

MM. Vogel et Andresen, reprenant cette formule, ont trouvé qu'il est difficile de dissoudre la quantité de paramidophénol que nous indiquons, soit environ 8^{gr} par litre ; ils ont conseillé de la réduire et d'employer de préférence le chlorhydrate de paramidophénol qui est très soluble dans l'eau. Nous ne sommes pas de cet avis. Voici d'ailleurs la formule du Dr Andresen :

	gr
Eau	1000
Chlorhydrate de paramidophénol	5
Sulfite de soude	50
Carbonate de potasse	25

On voit que, malgré la grande solubilité du

chlorhydrate de paramidophénol, on ne peut introduire dans le développateur qu'un faible poids de substance active. En effet, ce chlorhydrate est décomposé par le carbonate de potasse : il se forme du chlorure de potassium, de l'acide carbonique et du paramidophénol; lorsque cette réaction est terminée, on se trouve donc dans les mêmes conditions que si l'on avait employé du paramidophénol à la place de son chlorhydrate, avec cette différence cependant qu'il y a dans la liqueur du chlorure de potassium, lequel possède une action retardatrice marquée.

Cet emploi du chlorhydrate présente donc l'inconvénient de donner un révélateur dont l'énergie est diminuée.

Nous avons cherché, par d'autres moyens, à augmenter la proportion du corps réducteur dans le développement.

L'essai qui vient tout d'abord à l'esprit est celui qui consiste à rechercher des dissolvants liquides convenables; mais, là, on se heurte à des difficultés que nous n'avons pu surmonter; le dissolvant doit, en effet, réunir les propriétés suivantes :

1° Dissoudre une quantité suffisante de paramidophénol;

2° Être miscible à l'eau;

3° N'avoir d'action ni sur l'image latente, ni sur le bromure d'argent;

4° Ne précipiter ni le sulfite, ni le carbonate de soude;

5° Ne pas empêcher la pénétration du liquide dans la gélatine.

Nous n'avons pu trouver aucun dissolvant remplissant à la fois toutes ces conditions : les principaux corps essayés étaient des alcools et des éthers.

En examinant l'action d'un grand nombre d'autres corps sur le paramidophénol, nous n'avons trouvé jusqu'ici que les bases, potasse, soude ou lithine, capables de dissoudre de grandes quantités de cette substance.

Pour préparer un développateur très concentré contenant, par exemple, 20gr de paramidophénol par litre, il faut, pour dissoudre la substance réductrice, environ

Potasse	30gr
Soude	25
Lithine	4,5

L'ammoniaque dissout plus difficilement le paramidophénol. De telles proportions de potasse et de soude ne sont pas sans inconvénients. Les manipulations sont rendues difficiles par ce fait que, les bases dissolvant les aspérités de la peau des doigts, les plaques glissent très facilement des mains. La gélatine est dissoute également et tend à se détacher de son support. La lithine caustique permet d'éviter tous ces inconvénients. Il en faut

un poids beaucoup moindre, sans doute parce que le poids atomique du lithium est très faible [1].

Ces remarques nous ont amenés à donner un développateur de la composition suivante :

	gr
Solution de sulfite de soude à 25 pour 100 ...	1000
Paramidophénol (base libre) pur	20
Lithine caustique [2]......................	5

Cette liqueur constitue un révélateur extrêmement énergique.

On a pu développer 55 clichés 9×12 dans 100^{cc} de liquide. Le premier cliché s'est développé en trente-cinq secondes; la durée du développement pour la cinquante-cinquième n'a été que de trois minutes dix secondes. Au cinquante-cinquième cliché, le bain n'était pas complètement épuisé, mais la plus grande partie de son volume avait été entraînée par imbibition, de sorte qu'il ne restait plus assez de liquide pour recevoir

---

(1) Nous ne voulons pas prétendre qu'il y ait proportionnalité entre le poids du sel haloïde réduit et le poids moléculaire de la base qui entre dans la composition du révélateur.

(2) La lithine du commerce est très souvent carbonatée et elle ne convient plus alors à la préparation du développateur. On reconnaîtra facilement qu'elle est carbonatée si elle fait effervescence lorsqu'on la traite par les acides. La lithine caustique s'altère très facilement à l'air en absorbant l'acide carbonique. Il est indispensable de la conserver dans des flacons bien bouchés.

la cinquante-sixième plaque; dans toute cette série, on n'a pu constater aucune trace de voile ou de coloration.

Ce révélateur peut être utilisé sans addition d'eau pour les clichés sous-exposés. En l'additionnant de son volume d'eau on ralentit son action, qui serait peut-être un peu trop rapide dans le cas de clichés posés normalement ou surexposés.

L'avidité du paramidophénol pour l'oxygène, surtout en solution concentrée, nécessite l'introduction d'une grande quantité de sulfite dans la composition du révélateur.

Pour la même cause, il est indispensable de conserver le développateur dans des flacons pleins et bien bouchés et de préparer les solutions en évitant de les agiter longtemps au contact d'une trop grande quantité d'air.

Nous résumons sommairement, dans les quelques lignes qui suivent, les principales propriétés du développateur ainsi préparé, qui est appelé, croyons-nous, à prendre une place prépondérante parmi les réactifs similaires :

1° Grande énergie développatrice;

2° Rapidité du développement;

3° Importance minime des variations de température;

4° Absence totale de voile et de coloration;

5° Possibilité de développer dans un même bain

un grand nombre de plaques et, par suite, prix de revient très bas;

6° Douceur et transparence des clichés que ne peuvent donner ni l'hydroquinone, ni l'iconogène, toutes conditions égales d'ailleurs.

APPENDICE.

SUR LE DÉVELOPPEMENT EN LIQUEUR ACIDE [1].

Pendant l'impression de cet Ouvrage, poursuivant nos recherches sur la fonction développatrice, nous avons établi les remarques suivantes, qui, au point de vue pratique, paraissent présenter quelque intérêt.

On sait que les développateurs les plus utilisés depuis quelques années : hydroquinone, iconogène, paramidophénol, ne réduisent le bromure d'argent exposé à la lumière que si l'on emploie ces substances en solution alcaline.

De là d'ailleurs le nom de *révélateurs alcalins* qui leur a été donné.

Tous les développateurs organiques ne sont pas dans ce cas et le capitaine Abney avait constaté, en 1886, que l'acide pyrogallique additionné de sulfite de soude, rendu nettement acide en y ajoutant soit de l'acide chlorhydrique, soit du bisulfite

[1] Note présentée à la Société française de Photographie (séance de janvier 1893).

de soude, développe encore l'image latente, tandis que l'hydroquinone, employée de la même manière, ne jouit pas de cette propriété.

Dans nos recherches sur la fonction développatrice, nous avons eu l'occasion d'essayer, dans ces mêmes conditions, de nombreuses matières organiques, et nous avons constaté que, si, généralement, le développement n'a lieu qu'en solution alcaline, il arrive parfois, avec certaines substances, que l'épreuve photographique peut être révélée dans une liqueur acide.

De même que nous avions pu déterminer les groupements chimiques qui caractérisent les développateurs, nous avons recherché les relations qui pourraient exister entre la constitution chimique des corps organiques et leur propriété de développer en liqueur neutre ou acide.

Indépendamment de l'intérêt théorique qui s'attache à cette question, il nous a paru important, au point de vue pratique, de déterminer les substances qui permettent d'éviter l'introduction dans les bains de développement d'un alcali ou d'un carbonate alcalin. La couche de gélatine qui sert de *substratum* au bromure d'argent dans les plaques photographiques est, en effet, facilement altérable lorsqu'elle est traitée par ces solutions alcalines, surtout dans les pays chauds ou pendant les fortes chaleurs de l'été, et les corps organiques susceptibles de réduire les sels haloïdes d'argent

sans addition de ces bases peuvent rendre, dans ce sens, de grands services.

Ces dernières conditions ne sont remplies par aucun des diphénols, diamines ou amidophénols que nous avons essayés et qui ne possèdent dans un même noyau aromatique que deux substitutions hydroxylées ou amidées.

Par contre, nous avons pu constater que les substances qui ont trois substitutions OH ou AzH^2 peuvent, en général, développer en solution acide

Ainsi sont dans ce cas :

$$\text{Le diamidophénol} \ldots\ldots \quad C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \\ AzH^2 & (4) \end{cases}$$

$$\text{Le triamidophénol} \ldots\ldots \quad C^6H^2 \begin{cases} OH & (1) \\ AzH^2 & (2) \\ AzH^2 & (4) \\ AzH^2 & (6) \end{cases}$$

$$\text{L'acide pyrogallique} \ldots\ldots \quad C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ OH & (2) \\ OH & (3) \end{cases}$$

$$\text{Oxyhydroquinone} \ldots\ldots \quad C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ OH & (2) \\ OH & (4) \end{cases}$$

$$\text{Le diamidonaphtol} \ldots\ldots \quad C^{10}H^5 \begin{cases} OH \\ AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases}$$

provenant de la réduction du jaune de Martius, etc.

Toutefois cette remarque ne nous paraît pas applicable lorsque la molécule contient un groupement acide COOH. Nous avons antérieurement

montré l'influence qu'exerce cette fonction acide sur le développement et remarqué que la réduction du bromure d'argent exige, avec ces substances, un alcali : potasse, soude ou ammoniaque, les carbonates alcalins ne suffisant plus.

D'autre part, on sait que les groupes amidés AzH^2 impriment à la molécule qui les contient des propriétés basiques : aussi l'influence de la fonction acide sur le pouvoir développateur est-elle moins énergique sur les amines que sur les corps hydroxylés, par exemple, l'acide amidosalicylique

$$C^6C^3\left\langle\begin{array}{l}COOH\\OH\\AzH^2\end{array}\right.$$

développe en solution carbonatée, tandis que l'acide protocatéchique

$$C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}COOH\\OH\\OH\end{array}\right.$$

exigera un alcali libre pour réduire le bromure d'argent.

Ces considérations montrent que, pour apprécier l'énergie développatrice d'une substance organique, il y a lieu de tenir compte, non seulement du nombre et de la position des groupes hydroxylés et amidés, mais aussi de la présence d'un carboxyle COOH et de l'influence basique des groupements AzH^2.

On doit remarquer en outre que le pouvoir dé-

veloppateur des corps trisubstitués ou polysubstitués paraît augmenter lorsque ces groupes sont placés en position telle que, pris deux à deux, ils constituent plusieurs fois la fonction développatrice.

Ainsi les trisubstitués en ortho para seront plus réducteurs que les isomères en ortho méta ou les symétriques.

Par exemple, si nous prenons les triphénols

```
          OH
          |
          C
        /   \
  H - C       C - OH
      |       |
  H - C       C - H
        \   /
          C
          |
          OH
```

Oxyhydroquinone.

```
          OH
          |
          C
        /   \
  H - C       C - OH
      |       |
  H - C       C - OH
        \   /
          C
          |
          H
```

Acide pyrogallique.

```
          OH
          |
          C
        /   \
  H - C       C - H
      |       |
 OH - C       C - OH
        \   /
          C
          |
          H
```

Phloroglucine.

L'oxyhydroquinone est extrêmement énergique ; l'acide pyrogallique possédera un pouvoir réducteur un peu moindre et enfin la phloroglucine, qui a ses substitutions en position méta les unes par rapport aux autres, ne développera pas.

Nous croyons pouvoir conclure des expériences qui nous ont conduits à l'établissement de ces remarques que *les substances qui présentent plus de deux substitutions* OH *ou* AzH^2 (*à l'exception des trisubstitués symétriques*) *et plus spécialement celles qui possèdent plusieurs fois la fonction développatrice et dont la molécule ne contient pas de groupement acide* COOH, *sont susceptibles de développer en solution neutre et même en solution acide.*

Les corps qui posséderont cette constitution et qui, en outre, seront très solubles dans l'eau, nous paraissent devoir à l'avenir jouer un grand rôle dans le développement de l'image latente photographique.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

18958 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
quai des Grands-Augustins, 55.

12/89
mxxx

#4243

